PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-258963

(43) Date of publication of application: 19.10.1990

(51)Int.Cl.

C23C 2/06

(21)Application number: 01-076448

(71)Applicant: NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing:

30.03.1989

(72)Inventor: NAKAYAMA MOTOHIRO

NUMAKURA YUKIO

(54) HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR WELDABILITY AND FORMABILITY AND PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce an alloyed hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability by forming a Zn layer contg. a very small amt. of an alkali metal and specified amts. of Al and Fe and having a ZnO-based surface layer on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing and heating.

CONSTITUTION: An alkali metal such as Li, K or Na is added to a molten Zn bath by 10-1,000ppm in the form of a mother alloy with Zn and Al is further added by 0.05-0.5wt.%. A Zn layer contg. the alkali metal and Al is formed on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing with the resulting bath and the hot dip galvanized steel sheet is heated at 480-600°C for 3-120sec. By this heating, Fe in the steel sheet is diffused in the Zn layer and alloyed to form a Zn alloy contg. 7-18wt.% Fe and a ZnO-based oxide layer is formed on the surface of the Zn layer by 10-1,000mg/m2 (expressed in terms of ZnO). A hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PAT-NO:

JP402258963A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02258963 A

TITLE:

HOT DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR WELDABILITY AND FORMABILITY AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE:

October 19, 1990

INVENTOR-INFORMATION: NAME NAKAYAMA, MOTOHIRO NUMAKURA, YUKIO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON STEEL CORP

N/A

APPL-NO:

JP01076448

APPL-DATE: March 30, 1989

INT-CL (IPC): C23C002/06

US-CL-CURRENT: 427/433, 428/653, 428/659

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce an alloyed hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability by forming a Zn layer contg. a very small amt. of an alkali metal and specified amts. of Al and Fe and having a ZnO-based surface layer on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing and heating.

CONSTITUTION: An alkali metal such as Li, K or Na is added to a molten Zn bath by 10-1,000ppm in the form of a mother alloy with Zn and Al is further added by 0.05-0.5wt.%. A Zn layer contg. the alkali metal and Al is formed on the surface of a steel sheet by hot dip galvanizing with the resulting bath and the hot dip galvanized steel sheet is heated at 480-600°C for 3-120sec. By this heating, Fe in the steel sheet is diffused in the Zn layer and alloyed to form a Zn alloy contg. 7-18wt.% Fe and a ZnO-based oxide layer is formed on the surface of the Zn layer by 10-1,000mg/m<SP>2</SP> (expressed in terms of ZnO). A hot dip galvanized steel sheet having superior weldability and formability is

obtd.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-258963

5 Int. Cl. 5

識別配号

庁内整理番号

63公開 平成2年(1990)10月19日

C 23 C 2/06

7139-4K

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

60発明の名称 溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めつき鋼板およびその製造方法

②特 願 平1-76448

②出 願 平1(1989)3月30日

@発 明 者 中 山 元 宏 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製

鐵所内

②発明者 沼倉 行雄 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社名古屋製

鐵所内

⑪出 願 人 新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

仍代 理 人 弁理士 吉 島 寧

明 相 曹

1.発明の名称

溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板お よびその製造方法

- 2.特許請求の範囲 .
 - (i) 亜鉛めっき層中にアルカリ金属元素を10~1000ppmの範囲で含有し、かつA1を0.05~0.5vt%、Feを7~18vt%含有し、このめっき層表面に2n0主体とする酸化膜を2n0量で10~1000mg/㎡生成せしめた、溶接性・成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板
 - (2) 亜鉛めっき谷中にアルカリ金属元素を10~1000ppmの範囲で含有し、かつA1を0.03~0.3vt%含有する溶陰亜鉛めっき浴でめっき後、目付量を制御し、次いで加熱合金化処理し、めっき層中のA1強液を0.05~0.5vt%、Fe濃度を7~18vt%、該めっき層表面に Zn0量で10~1000mg/㎡のZn0主体酸化膜を生成せしめたことを特徴とする溶接性・成形性に優れた溶酸亜鉛めっき鋼板の製造方法。
 - (3) アルカリ金属元素として、Li、Na、Kを含

有せしめた、請求項(1)及び(2)に記載の溶接性・ 成形性に優れためっき領板及びその製造方法。

3.発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は溶接性に優れかつ成形性に優れた合金 化処理溶融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法に関 するものである。

(従来の技術)

合金化処理溶酸亜鉛めっき鋼板は、種々の優れた特徴を有することから、自動車・家健・建材用途で多用されている。しかし、量産を前提とする実際の加工工程では溶接性や成形性が劣ることから、これらの改善要求が高い。

溶接性を向上する方法としては、電極チップ自体の耐久寿命を改善したり、溶接条件を改善したり、のっき層表面を改質するなど種々の方法が提案されているが、品質的に不充分か、またはコスト的に割高となるため実際の問題を解決できる状況に無い。

また成形性においても、成形条件を最適化した

り、鋼板自体の成形性能を向上させたり、潤滑利 を適用するかめっき層自体を改良するなどの方法 が提案されているが、前者と同様に品質的または コスト的な問題があり、確実かつ適切な対策が確 立されていない。

上記の各改善方法の中で、めっき層自体を改善することはより確実な対策である上にコスト的にも有利な方法であることから、めっき表面への酸化膜形成による向上技術などが種々提案されている。(特開昭55-110783号、59-104463号)

(発明が解決しようとする課題)

効であるとの従来の知見をもとに、溶接性と成形性を向上せしめる方法について種々検討した結果、加熱処理によりZn系酸化膜を形成する際にアルカリ金属を添加することが顕著な改善効果を有することを見いだした。

すなわち、めっき層に上記濃度の1 価の原子価を有するアルカリ金属を含有させた場合に、加熱酸化処理により、めっき層の表面に生成する 2n0 系の酸化膜は、成形性と溶接性の向上効果が特に大きいことが見いだした。

その効果発現機構に関しては、今後の更なるが、酸化膜の緻密性と均質性にあると推定される。つまり、通常の溶融亜鉛の向上を自動に、めっき溶中にA1などが添加されているを治中にA1などが添加まる、などのでは、Pb、Sn、Cd、Fe、Si、Mn、P、S、などの健に、Pb、Sn、Cd、Fe、Si、Mn、P、S、などの健いの不純物元素を含むため、めっき後の加熱酸は、の不純物元素を含むため、めっき後の加熱酸は、は分的に不均一である上に、膜原分布も不均しては分的ポーラスな鉛状構造をしている。しかしな

するものである.

(課題を解決するための手段)

本発明の特徴とするところは、亜鉛めっき層中にアルカリ金属を10~1000ppm、A1を0.05~0.5vt%、Feを 7~18vt%含有し、このめっき層表面にZn0主体とする酸化膜を Zn0量で10~1000mg/㎡形成せしめたことで、溶接性と成形性を確実に向上せしめた合金化溶酸亜鉛めっき鋼板とその製造方法を提供するものである。

すなわち、アルカリ金属元素としては、例えば 1 価の原子価を有するアルカリ金属とりわけLi. Na、 Kの中から1 種単独または2 種以上をそれら の合計量で 10~1000ppmの範囲でめっき層中に含 有せしめ、拡散加熱処理によりめっき中のFe 濃度 を 7~18*t%の範囲に合金化処理することで、め っき扱価にZn0量として 10~1000mg/mのZn0主体 な化設を生成せしめることで、溶接性と成形性を 向上せしめるものである。

溶接性と成形性の改鹤を目的に、めっき層表面にZnを主体とする酸化膜を形成せしめることが有

がら、アルカリ金属を適当量添加することで、A1 その他の不純物元素の影響が緩和され、かつ Zn自 体の酸化が促進されることから、合金化が進行し て n 相消失過程における酸化膜生成途中において、 めっき表面に均質・微密で連続的な層状構造を有 する酸化膜が形成されるため、溶接性と成形性の 改替により有利となるものと考えられる。

更に、本発明の添加元素と濃度範囲について詳 しく述べる。アルカリ金属元素としてLi、K、Na などの中で1種単独もしくは2種以上を混合して添加する場合は、それらの合計量が、めっき層中に10~1000ppmの範囲が最適である。10ppmより低い濃度では成形性と溶接性に優れた酸化皮膜が得られず、一方 1000ppmより高い濃度では改善効果が飽和すること、まためっき光沢が減少するなど、めっき外級が劣化するので好ましくない。

実用的でない。

本発明の目的とする良好な酸化膜の生成量としては、2n0量で10~1000mg/mの範囲が最適である。すなわち、酸化膜量が 10mg/mより少ないと本発明の効果が得られないため有効でない。一方、1000mg/m より多くなると溶接性や成形性の改善効果が飽和するだけでなく、かえって溶接時にチリが発生し易くなったり、成形時にダイスの摺動部に酸化膜が堆積し易くなるなどの問題が生ずるため得策でない。

めっき層のFe濃度については、本発明を適用する場合7~18vt%が最適である。めっき層がTvt% より小さいと比較的軟質な金属であるZn(π相)が 残存し易いため、摩擦抵抗が増大し成形性が劣化 すること、また金属光沢の斑模様となるので品質 上好ましくない。一方、Fe濃度が18vt%より高く なると鉄素地界面で Γ相または Γ,相が生成し易 くなるため、本発明を適用しても成形時に、めっ き剥離し易くなり、過酷な成形に耐えないため実 用的でない。 膜の生成が抑制されるため、本発明の目的とする 溶接性と成形性の向上効果が得られないため不利 である。

Alの効果について更に貫及すると、溶励めっき においてめっき密着性向上のため添加することは、 一般に周知の事実であるが、本発明では酸化を促 進し、かつ均質で緻密な酸化膜を、めっき周表面 に形成するには、アルカリ金属元素のみでは、有 効ではないことを見いだした。すなわち、Alが 0.05 vt % より低い濃度ではアルカリ金属元素によ る酸化膜生成が過大に促進されるため、めっき外 観が劣化すること、また緻密で均段な酸化膜が形 成され難く、目的とする改善効果が得られない。 一方、 0.5vt%より高くなると、酸化膜生成が抑 制されるため、アルカリ金属元素を上記範囲に添 加しても本発明の改善効果が得られない。また、 A1漁度が 0.5vt%より高い漁皮においては、アル カリ金属元素の添加濃度を高めても、本発明の目 的とする良好な酸化膜を形成し、かつ良好なめっ き外観を確保するための適性濃度範囲がないため

なお、目付量(めっき厚)については、特に限定はしないが、通常の溶融合金化亜鉛めっき鋼板は目付量25~90g/㎡の範囲で製造されており、この範囲ではいずれも効果を発揮するが、特に成形性と溶接性が劣化し問題となる45g/㎡以上の比較的厚めっきの場合に適用すると、その効果も大きく有利である。

次に上記に述べた本発明の合金化処理溶融亜鉛 めっき鋼板の製造方法について詳述する。

本発明の酸化膜を有するめっき鋼板の製造方法について検討した結果、通常の連続型溶融めっきラインにおいては、溶融めっき浴中に上記のごときアルカリ金属元素を添加することで確実に、かつ容易に酸化膜を形成させ得ることが判明した。その添加量については、添加元素適度が10~1000 ppa の範囲が最適である。本想成のめっき浴で合金化処理溶験亜鉛めっき鋼板を製造することで、前述の特性を有する良好な酸化膜を安定、かつ確実に形成できる。

各元素の添加濃度の最適範囲についてさらに詳 述する。

上記のごとく、アルカリ金属元素、例えばは、K、Naなどの中から1種、または2種以上をめっき浴へ混合添加する場合、それらの合計濃度が10 ppm よりも低いと本発明の目的とする酸化的が充分に形成されないことがあり、酸性を確実に改善されたの成型性や溶接性を確実に改善等できない。また1000ppmより高い濃度になると、もつき浴表面を清浄に維持することになるため、めっき外側が劣化することになるため、めっき外側が劣化することになるためましくない。

アルカリ金属元素の添加方法については、これらの元素を各々単独で添加することもできるが、酸化し易いことから歩留向上のためには、予め亜鉛などとの母合金の形にして添加することが好ましい。例えば、めっきによる消費分を供給する際に投入する亜鉛地金に、次に述べる範囲のA1と、これらアルカリ金属を添加調合しておくことが望

大きくするか、 通板速度を減少させるなどのコスト的に不利となる上に、 めっき表面に A1系の酸化物が多く生成して、 化成処理性や強装耐食性を劣化させなどの品質的問題もあるため上記 A1 濃度範囲が最適である。 このような A1 濃度範囲であれば、めっき製造に A1 が濃縮して、 めっき層中に 0.05~0.5% 含有される。

その他のめっき方法、条件については、従来から工業的に実施されている溶融めっき法に有効に適用できる。例えば、現在の溶融めっては、の主流でお過度を上記範囲に調整し制御するだけでよいのは、のは、日間のであり、特別な条件設定や方法の変更は必要がない点で極めて有利である。

めっき浴温度は、440~520℃の範囲が一般的で あるが、特に限定する必要はない。また合金化熱 処理方法に関しては従来行なわれている、ガス燃 ましく作業性も有利である。 なおめっき浴中のアルカリ金属元素の各級度は、 めっき磨中とほぼ等量であり、 A1のような滅化反応がないのでめっき浴組成の漁疫調整で容易に制御できる。

一方、浴中のAI濃度について、0.03より低い濃 度では、「相または「1相が成長し易くなるため、 めっき密着性が劣化することになり過酷な成形加 工を行なう場合、めっき剥離し易くなるため問題 がある。また0.03vt%未満のAl漁度ではアルカリ 金属元素の酸化が起こり易く、浴組成を安定に維 持することが困難になるだけでなく、浴面に酸化 生成物が浮遊して滑浄性が低下するため、めっき 光沢が低減したり浮遊物が付着するため、めっき 外観などの表面品質が劣化するため問題がある。 一方、Al漁度が 0.3vt%より高い場合は、めっき 密着性は確実に向上するが、亜鉛の酸化速度が顕 著に抑制されるため、アルカリ金属の添加効果が 小さくなり発明の目的とする酸化膜が形成されな いので好ましくない。また、Alが高くなるにつれ て合金化速度が低下するため、合金化炉の能力を

焼パーナー、通電加熱、高周波加熱、赤外線ヒーター、電気抵抗炉などの方法を適用できる。また加熱条件に関しては480~600℃の板温度範囲では3~120秒範囲で本発明のFe濃度範囲(7~18vt%)に合金化処理できるものである。

特開平2-258963(5)

とが原因と推定される。本発明では、アルカリ金風とA1を含有する上記めっき浴組成で、めっきした場合には、 Zn0系の酸化膜生成が促進されるだけでなく、めっき層表面に存在する前述の各種物量不納物元素による弊害が軽減されるため、めっき層表面に均質・緻密な酸化膜を 10~1000mg/m の適正範囲で安定的に、かつ確実容易に生成できる大きな特徴がある。

酸化酸の生成量としては、前述のように ZnOとして10~1000mg/㎡が最適である。10mg/㎡より少ないと酸化膜が不充分のため、溶接性と成形性を満足できない。また 1000mg/㎡より多くなると、前述したように酸化膜による弊害が発生して成形時や溶接時の作業性や品質を損なうことになるので好ましくない。

上記範囲の酸化膜量を確保するには、酸素濃度 や水分濃度により当然異なるが、350~590℃の板 温度範囲では10秒以内の時間で生成せしめること ができる。

こうして、めっき表面に形成された酸化膜は、

そのままか、または必要に応じて防錆油などを強 布することができるし、又必要に応じて類質圧延 を付加することも可能で、酸化膜の溶接性・成形 性などの特性が劣化したりすることはない。

なお、亜鉛、A1、アルカリ金属以外にその他の 不可避的微量成分が混入しても本発明の有効性は 摂なわれず、有利に適用できるものである。

次に本発明の実施例を比較例とともに挙げて、 第1 表で説明する。

第 1 表

	めっき製造条件								めっき層の性状					価 試 鉄
	亜鉛めっき浴組成								めっき腰組成				成形性	
	A1	LI	Na	к	浴温度	合金化板温度	冷却法	目付量	Fe	Al	アルカリ金属濃度	酸化膜量(ZnO量)	摩擦係數	溶接性打点数
実施例	vt%	рр∎	ppm	pps	٣	٣		g/=1	wt %	Vt%	ppa	■g/ πੀ		
1	0.03	10	無	無	450	440	Α	40	10	0.05	10	10	0.55	4500
2	0.10	10	10	10	470	520	В	60	11	0.24	30	300	0.50	5000
3	0.30	1000	無	無	470	580	В	65	18	0.50	1000	1000	0.40	4以0006
4	0.13	500	50	50	460	530	A	80	12	0.19	600	100	0.44	5800
5	0.10	10	500	300	465	500	A	35	11	0.30	810	200	0.46	4以0003
6	0.11	300	100	100	460	530	В	60	7	0.23	500	80	0.40	6000以上
7	0.08	無	400	400	450	490	В	\$5	12	0.17	800	20	0.52	6000
比較例											-			
1	0.13	無	無	無	450	520	Α	60	11	0.24	10未満	5	0.76	900
2	0.08	無	無	無	470	500	В	65	15	0.20	10未満	100	0.68	· 1200
3	0.25	無	無	無	475	590	В	70	16	0.45	10未満	10	0.66	800
4	0.05	無	無	無	440	440	A	50	12	0.12	10未満	9	0.74	700

注1:めっき原板は板厚 0.8mmの深紋り用冷延 鋼板

注2:めっき工程は通常の無酸化炉型連続溶験 亜鉛めっきラインにおいて、めっき浴中に所要元 素を亜鉛との母合金の形で添加溶解して、濃度調 整を行なった。なお、亜鉛地金は不純物の少ない 最純亜鉛を用いた。また浴中Fe濃度は0.03~0.05 wt%の範囲であった。

注3:高圧空気または高圧窒素によるガスワイピング法で目付量を所定に制御した後、直下型のガス燃焼炉により加熱拡散処理して、所定のFe濃度に到達する時間まで加熱し合金化処理した。

注4:加熱合金化後は合金化炉出側で直ちに380℃まで10秒以内で急速冷却した。冷却方法としては、(A) 大気中で冷却ファンによる場合と、(B)気水法による強制冷却方法を適用した。

注5:冷却処理後は 200℃付近で水中没涼して 80℃まで急冷してから、通常の調質圧延(圧下率 1.0%)を行なった後、防錆油(日本パーカーライ ジング(株)製のノックスラスト530F40を1g/㎡強

板の成形性と溶接性を確実に向上させ、例えば自動車、家電分野等での過酷なプレス成形を受ける場合や、溶接作業性を格段に向上させたい場合などの用途に本発明のめっき鋼板を適用すると好合なである。これにより、従来成形が困難であったの品が成形できたり、またはより材質的にも高級がよいの鋼板を使用する必要がなくなるなどの利点があり、コスト面でも有利となる。

また、本発明によれば、溶接性と成形性の両者に優れた合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板を安定して、かつ確実容易に製造できる利点があることから、品質的にも性能的にも優れた特徴を有する商品を安価に安定供給できるなどの有利な効果を発揮できる。

4.図面の簡単な説明

第1回は、本発明と従来法との摩擦係数と溶接 性の合格率の差異を比較して示した説明図。

第2回は、摩擦係数測定のために使用した角ビードの断面説明図を示す。

1: ポンチ、2: ダイス、3: 試験片 代理人 弁理士 吉 島



布したものを各種試験に供した。

注6:摩擦係数は角ビード引張り試験法により 求めた。試験片の寸法は 17%×450Lで、引張り速 度500mm/分、摺動長300mm で行なった。一方、ピ ード形状は突き出し高さH:6mm、幅D:6mmで 肩部半径2Rで、角ビードの基本形状を第2図に示す。

押え荷里 100~250kgfの範囲で引張り荷重との 関係を求め、その直線関係の勾配、すなわち押え 荷重の増分に対する引張り荷重の増分の比を摩擦 係数として求めた。

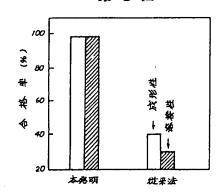
注7:溶接条件は下記条件による。

1)加圧力: 250kgf、2)初期加圧時間: 40Hz、3) 通電時間: 12Hz、4)保持時間: 5Hz、5)溶接電流: 11kA、6)チップ先端径: 5.0 Φ 円錐台類型、電極 材質: 一般的なCu-Cr系、7)連続打点性判定:溶 接電流の85%でのナゲット径が 3.6amを保持する 打点数で終点寿命を評価した。

(発明の効果)

本発明によれば、合金化処理溶融亜鉛めっき鋼

第 1 図



第2図

